



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 197 45 700 A 1**

21 Aktenzeichen: 197 45 700.2  
22 Anmeldetag: 16. 10. 97  
43 Offenlegungstag: 22. 4. 99

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 77/02**  
C 08 L 91/00  
C 08 L 51/06  
C 08 L 23/06  
C 08 L 23/16  
C 08 K 3/26

DE 197 45 700 A 1

71 Anmelder:  
Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258  
Schkopau, DE

72 Erfinder:  
Gerecke, Jochen, Dr., 06122 Halle, DE; Nagel,  
Marion, 06217 Merseburg, DE; Gruber, Klaus, 06130  
Halle, DE

55 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE	26 36 096 C2
DE	196 10 867 A1
DE	196 01 330 A1
DE	44 07 712 A1
DE	36 10 595 A1
DE	27 15 721 A1
US	51 77 139 A
EP	02 74 888 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Thermoplastische Elastomer-Formmassen
- 57 Die Erfindung betrifft thermoplastische Elastomer-Formmassen, enthaltend
- A) 10 bis 50 Masse-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids,
  - B) 20 bis 70 Masse-% eines Styrol/Olefin/Styrol-Blockcopolymerisates mit einer Shore-Härte A 25 bis A 80,
  - C) 5 bis 30 Masse-% eines durch radikalische Aufpfropfung von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden (Carboxylmonomere) erhaltenen funktionalisierten Olefinpolymers oder Olefinpolymercompounds,
  - D) 0 bis 40 Masse-% eines nicht-funktionalisierten Olefinhomo- und/oder Olefincopolymers,
  - E) 0 bis 40 Masse-% eines teilchenförmigen Füllstoffs mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,05 und 100  $\mu\text{m}$  und
  - F) 0 bis 50 Masse-% eines gesättigten mineralischen Öls.
- Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch gute Elastomereigenschaften, verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit und eine gezielt einstellbare Flexibilität aus.

DE 197 45 700 A 1



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Elastomer-Formmassen unter Verwendung von Polyamiden (PA) und mindestens einer TPE-S-Komponente auf Basis selektiv hydrierter Styrol-Dien-Blockcopolymerisate mit verbesserten Eigenschaften.

Thermoplastische Elastomere (TPEs) werden im Vergleich zu vulkanisierten Kautschuken als besonders energie- und ressourceneinsparende Werkstoffe eingesetzt.

Aufgrund ihrer sich gegenseitig vorteilhaft ergänzenden Eigenschaften haben hierbei Zusammensetzungen aus teilkristallinen aliphatischen PA und Olefinpolymeren (PO) und/oder Kohlenwasserstoff-Kautschuken größere Bedeutung.

Dabei wird die Unverträglichkeit zwischen dem polaren PA und dem PO und/oder Elastomeren, oft auch direkt in Form ihres unvernetzten Blends (TPE-O) verwendet, durch deren Funktionalisierung, insbesondere Maleinisierung, überwunden (US 4594 386, US 4017 557, EP 0 617 088).

Zur Erzielung einer hohen Ölbeständigkeit ist es günstig, Blends aus vollständig vernetztem Olefinelastomer in einer PO-Matrix (TPE-V), gegebenenfalls unter Zusatz einer weiteren (vernetzbaren) Kautschukkomponente, und einem Mindestanteil an funktionalisiertem PO zur Sicherung der Verträglichkeit einzusetzen (US 4338 413).

Die Vulkanisation/Vernetzung kann – unter Berücksichtigung des verwendeten Olefinelastomeren – mit unterschiedlichen Vernetzungsgenzien und Vernetzungstechnologien erfolgen. Bekannt sind die mittels üblicher Peroxide und Vernetzungsmittel, wie z. B. Divinylbenzol, direkt im Prozeß der Schmelzpfropffunktionalisierung erhaltenen vernetzten EP(D)M/PO-Blends (EP 0 266 221), die in einer nachfolgenden zweiten Schmelzextruder- bzw. -kneterstufe mit der entsprechenden PA-Menge compoundingiert werden. Als spezifische Vernetzungsgenzien können auch wärmereaktive Alkylphenole (JP-A 58-46138) oder besonders Organosiloxan-Verbindungen (EP 0 510 559, US 4803 244) verwendet werden.

Für solche aus ungesättigtem Elastomer, vorzugsweise EPDM oder ein anderer Dienkautschuk, und einem thermoplastischen Polymer, wie PA oder auch gesättigte Polyester, sowie einem üblichen Kompatibilisator, insbesondere aus der Reihe der bekannten maleinisierten Polypropylene, Ethylen/Propylen-Elastomeren, Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol-Dreiblockcopolymeren sowie auch epoxidierten Ethylenpolymeren bzw. Styrol/Olefin-Blockcopolymeren, und gegebenenfalls einem Weichmacherölzusatz bestehenden Systemen kann in einer ersten Schmelzecompoundierstufe eine thermoplastische Harzzusammensetzung hergestellt und in einer nachfolgenden zweiten Schmelzekneterstufe – nach Zusatz des Organosiloxans und eines Katalysators, z. B. einer Hydrosilylverbindung oder eines üblichen organischen Peroxids – die dynamische Vulkanisation durchgeführt werden (EP 0 651 009).

Die Vernetzung kann auch gleichzeitig in der Prozeßstufe der Compoundierung von thermoplastischem PA, vorzugsweise PA 6 und PA 11, mit einem EPDM und einem separat mittels Lösungsmittelpfropfung hergestellten maleinisierten EPDM in einem Schmelzekneten erfolgen (US 5003 033). Als Vernetzungsgenzien können die dafür bekannten Peroxide, Metallverbindungen oder auch Schwefel bzw.

Schwefelverbindungen, phenolische oder bifunktionelle Verbindungen verwendet werden.

Bekannt sind auch Blends auf Basis von Zusammensetzungen aus PA und elastomerem Polypropylen (ELPP), die durch in Lösung erhaltene pfropffunktionalisierte ELPP (EP 0 636 653) oder auch Styrol/Olefin/Styrol-Dreiblockcopolymerisate vorzugsweise in pfropf-maleinisierte Form, verträglich gemacht worden sind (EP 0 640 650, US 4692 357, US 4883 834).

Neben den TPEs auf PO-Blend-Grundlage, entweder mit unvernetzter (TPE-O) und besonders mit vernetzter Elastomorphase (TPE-V), nehmen die zur Klasse der TPE-S zählenden radialen und vor allem linearen, mindestens aus 3 Blöcken mit endständigen Vinylaromatsegmenten bestehenden Blockcopolymeren, wie die zuvor genannten, durch selektive Hydrierung der entsprechenden ungesättigten Styrol/Butadien oder Isopren/Styrol-Dreiblockcopolymeren (SBS, SIS) erhaltenen Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol- und Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol-Dreiblockcopolymeren (SEPS, SEBS) unter den TPEs eine Spitzenstellung ein.

Das betrifft sowohl deren Verwendbarkeit als wirksame Schlagzähmodifikatoren für PA und andere thermoplastische Polymere als auch – in anderen Mengenverhältnissen sowie gegebenenfalls mit weiteren Additiven, wie z. B. Weichmacherölen, "verschnitten" – besonders elastomere Zusammensetzungen mit geringeren PA-Anteilen und zumeist einer (teil-)funktionalisierten TPE-S-Komponente (US H 1022) im Härtebereich Shore A 70 bis A 90 (EP 0 085 115, EP 0 216 347, EP 0 262 691, EP 0 371 001, EP 0 448 158, EP 0 450 694).

Der Nachteil der bekannten elastomeren PA/TPE-Zusammensetzungen, die zumeist einen Kompatibilisator zwecks Sicherung einer ausreichenden Verträglichkeit zwischen dem polaren PA und dem unpolaren TPE enthalten, besteht in den insgesamt unzureichenden Elastomereigenschaften und der geringen Lösungsmittelbeständigkeit. Bei Verwendung von TPE-O ist dieser Nachteil auf die fehlende bzw. ungenügende Vernetzung zurückzuführen, die zwar in einer zusätzlichen Vernetzungsreaktionsstufe nachvollzogen werden kann, aber hinsichtlich Erreichung eines befriedigenden Elastomerniveaus nur schwierig zu kontrollieren und in den Gesamtcompoundierprozeß nicht problemlos einzuordnen ist.

Bei Verwendung schon vernetzter TPE-V ist das erreichte Elastomer-Kennwertniveau aufgrund auftretender Dispergierprobleme zwischen den Formmassen-Hauptkomponenten im allgemeinen nicht ausreichend.

Und bei Verwendung von TPE-S als Elastomer-Hauptkomponente werden entweder insgesamt unbefriedigende Elastomereigenschaften erreicht, die eine Anwendung, insbesondere im Automobilsektor (Schläuche, Faltenbälge, Dichtungen, Dichtlippen, Achsmanschetten, Lüfterklappen usw.), nicht zulassen, oder aber bei Einstellung weicherer Elastomereinstellungen ist ein solcher Einsatz wegen der unbefriedigenden Öl- und vor allem Lösungsmittelbeständigkeit auszuschließen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, thermoplastisch verarbeitbare elastomere Formmassen auf der Grundlage von Zusammensetzungen aus mindestens einem thermoplastischen Polyamid und einer TPE-S-Komponente als Hauptbestandteile in einem Härtebereich von Shore A 60 bis Shore D 40, die nicht die obengenannten Nachteile aufweisen und insbesondere eine verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit sowie eine innerhalb des genannten Härtebereiches gezielt einstellbare Flexibilität besitzen, zur Verfügung zu stellen.



Die Aufgabe wird durch nachfolgende erfindungsgemäße Formmassen-Zusammensetzung gelöst:

- A) 10 bis 50 Masse-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids, vorzugsweise Poly-ε-caprolactam (PA 6) mit einer relativen Viskosität von 2 bis 5 (gemessen an einer einprozentigen Lösung in 96-%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 23°C);
- B) 20 bis 70 Masse-% eines Styrol/Olefin/Styrol-Blockcopolymerisates mit einer Shore-Härte A 25 bis A 80;
- C) 5 bis 30 Masse-% eines durch radikalische Aufpfropfung von α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride (Carboxylmonomere) erhaltenen funktionalisierten Olefinpolymers oder Olefinpolymercompounds;
- D) 0 bis 40 Masse-% eines nicht-funktionalisierten Olefinhomo- und/oder Olefincopolymeris;
- E) 0 bis 40 Masse-% eines teilchenförmigen Füllstoffs mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,05 und 100 µm und
- F) 0 bis 50 Masse-% eines gesättigten mineralischen Öls.

Als vorteilhafte technologische Maßnahme hat sich bei Verwendung der möglichen Komponenten D), E) und F) eine Vormischungsstufe, im allgemeinen in einem separaten Schmelzknetzer bzw. -extruder oder in einem der Hauptcompoundierung vorgelagerten ersten Extruderabschnitt, der drei genannten Komponenten mit dem Styrol/Olefin/Styrol-Blockcopolymerisat B) herausgestellt.

Als Komponente A) für die erfindungsgemäßen Formmassen können die linearen und partiell aromatischen teilkristallinen sowie amorphen thermoplastisch verarbeitbaren Polyamide mit einer relativen Viskosität von 2 bis 5, vorzugsweise von 2,2 bis 4,5 (gemessen an einer einprozentigen Lösung in Kresol oder in 96-prozentiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 23°C), entsprechend gewichtsmittleren Molmassen Mw zwischen 5.000 und 80.000, vorzugsweise 15.000 und 60.000, verwendet werden.

Neben den wichtigsten geeigneten teilkristallinen linearen Polyamiden, insbesondere Polycaprolactam (PA6), Polyhexamethylenadipinamid (PA66), Polyundecanolactam (PA11), Polylaurinlactam (PA12), Polyhexamethylenazelaïnamid (PA69), Polyhexamethylensebacinamid (PA610) und Polytetramethylenadipinamid (PA46), können auch Mischungen dieser PA oder Copolyamide, bevorzugt solche, die sowohl Einheiten von ε-Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethylen-diamin (PA66/6), gegebenenfalls als Dicarbonsäure zumindest teilweise eine aromatische Säure wie Terephthal- und/oder Isophthalsäure enthalten (PA6/6T, PA66/6T, PA66/6I, PA66/6/6T u. a.), eingesetzt werden.

Auch die durch Umsetzung von Isophthalsäure bzw. Isophthalsäure-Terephthalsäure-Mischungen mit Hexamethylen-diamin erhaltenen amorphen PA, wie Poly(hexamethylen-isophthalamid) (PA61) und das entsprechende Polycokondensat (PA6IT), sind ebenso wie die durch Umsetzung von aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, mit äquimolaren Mengen an aromatischen Diaminen, insbesondere m-Xylylendiamin, erhaltenen teilkristallinen partiell aromatischen Polyamide (Polyarylamide), wie z. B. Poly(m-xylylenadipinamid) (PA XMD6), als erfindungsgemäßer Bestandteil in den thermoplastischen Elastomer-Formmassen verwendbar.

Bevorzugte Polyamide sind PA6 sowie auch PA66 und Copolyamide PA66/6, insbesondere PA6 mit einem auf die gesamte Elastomer-Formmasse bezogenen Anteil von 20 bis 45 Masse-%.

Als erfindungsgemäße Komponente B) werden Kautschuke auf Basis hydrierter Blockcopolymerisate aus einem konjugierten Dien, vorzugsweise Butadien und Isopren, und einer vinylaromatischen Verbindung, vorzugsweise Styrol und α-Methylstyrol, verwendet. Das Molekül des Ursprungs-Blockcopolymeren kann eine lineare, verzweigte oder radiale Struktur, vorzugsweise eine lineare Diblock(AB)-, Triblock(ABA)- oder Tetrablockstruktur (ABAB), wobei A die Vinylaromat- und B die konjugierten Dienblöcke darstellen, aufweisen. Der Anteil an den mindestens zu 80% in Blockform vorliegenden Vinylaromat-Einheiten liegt im Bereich von 5 bis 70 Masse-%, vorzugsweise von 7 bis 40 Masse-%, und der Vinylgruppengehalt der Dien-Blöcke zwischen 10 und 80%, vorzugsweise zwischen 25 und 65%.

Von den hydrierten Blockcopolymerkautschuken werden selektiv hydrierte Styrol/Butadien/Styrol-(SEBS) oder selektiv hydrierte Styrol/Isopren/Styrol-Dreiblockcopolymeren (SEPS) mit einem Hydriergrad der ursprünglichen Dien-Blöcke von mindestens 80%, vorzugsweise ≥ 95%, sowie einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw für das Blockcopolymer zwischen 20000 und 800000 mit einem auf die gesamte Elastomer-Formmasse bezogenen Anteil von 30 bis 60 Masse-% bevorzugt.

Aufgrund ihrer thermoplastischen Verarbeitbarkeit sind diese Blockcopolymerkautschuke typische TPEs, speziell zur Klasse der TPE-S (styrenics) gehörend.

Als Komponente C) sind funktionalisierte Olefinpolymerisate mit einem Vernetzungsgrad entsprechend Gelgehalt (bestimmt als prozentualer Löserückstand in siedendem Xylol) zwischen 10 und 90%, vorzugsweise zwischen 20 und 70%, die besonders durch radikalische Festphasenpfropfpolymerisation carboxylgruppenhaltiger Monomere, einschließlich ihrer Anhydride, im Temperaturbereich zwischen 40 und 100°C auf Olefinpolymerrückgrate erhalten worden sind, gut geeignet.

Die breite Palette an bekannten olefinischen Homo-, Co- und Blockcopolymeren (PO) ist als Rückgratpolymer einsetzbar. Das betrifft von den Homo- und unpolaren Copolymeren besonders:

Polyethylene mit niedriger Dichte (0,89–0,93 g/cm<sup>3</sup>), erhalten nach dem Hochdruckverfahren (PE-LD), lineare Polyethylene niedriger Dichte (0,91–0,94 g/cm<sup>3</sup>) mittels Niederdruckpolymerisation (PE-LLD), Polyethylene hoher Dichte (0,94–0,98 g/cm<sup>3</sup>) mittels Niederdruck- bzw. Mitteldruckpolymerisationsverfahren (PE-HD); isotaktische Polypropylene (iPP), neben Homopolymeren (HPP) auch die durch Einpolymerisieren geringer Anteile an Ethylen und/oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Olefinen erhaltenen Random-Copolymeren (RCP) sowie die mit entsprechend höheren Anteilen erhaltenen heterophasigen Propylencopolymeren (HCP), bevorzugt hergestellt mittels Suspensions (Slurry)-, Gasphasenverfahren oder einer Kombination aus Masse (Bulk)- und Gasphasenpolymerisation; weitere Homopolymere, wie Poly(buten-1) (PB), Polyisobutylen (PIB) und C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Polyolefine, und entsprechende, aus mindestens 2 Olefinseinheiten bestehende statistische Copolymeren, wie z. B. Ethylen/Butylen-Copolymeren usw.; unpolare Co- und Terpolymere auf Basis der Polymerisation von Ethylen/Propylen-Gemischen, im allgemeinen in einem molaren Verhältnis von 40 bis 90 / 60 bis 10 sowie gegebenenfalls unter Zusatz eines nichtkonjugierten Diens (Dicyclopentadien, 5-Ethyliden-2-norbornen u. a.), wie besonders die elastomeren peroxid-vernetzbaaren Ethylen/Propylen-Copolymeren (EPM) und die schwefelvernetzbaaren Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymeren (EPDM), einschließlich



EP(D)M/PE und/oder PP-Compounds;

mittels Metallocen-Technologie erhaltene Olefinocopolymere aus Ethylen und/oder Propylen und höheren  $\alpha$ -Olefinen, vorzugsweise Octen-1, dessen anteilige Menge im Reaktor über die Zahl der  $C_6$ -Seitenketten entscheidet, wie die aus überwiegend Ethylen und bis maximal 20% Octen erhaltenen Polyolefin-Plastomere (POPs) und die entsprechenden "weicheren", mit > 20% einpolymerisiertem Octen erhaltenen Polyolefin-Elastomere (POEs), weiterhin die analog herstellbaren cycloaliphatischen Olefinhomo- und besonders -copolymeren, z. B. Ethylen/Norbornen-Copolymeren, und Styrol/Ethylen-Copolymerisate mit hohem Styrolanteil und hohem Molekulargewicht.

Außer den unpolaren olefinischen Copolymeren haben sich vor allem die aus Olefineinheiten sowie Vinylester-, Vinylalkohol- und (Meth-)Acrylsäureestereinheiten zusammengesetzten polaren olefinischen Copolymeren als vorteilhafte Festphasenpfropf-Rückgratpolymere erwiesen.

Bevorzugt geeignet sind statistische Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA) mit Vinylacetatgehalten von etwa 3 bis 45 Masse-%, insbesondere von 5 bis 30 Masse-%.

Als weitere Rückgratpolymere können die als Komponente B) verwendeten Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol-Blockcopolymeren (SEBS) und Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol-Blockcopolymeren (SEPS) mit einem Gesamt-Polystyrolanteil von vorzugsweise 5 bis 40 Masse-%, besonders sehr vorteilhaft in Form obengenannter erfindungsgemäßer Vormischung aus B) mit einer Komponente

D), vorzugsweise einem PP oder PE, und/oder einer Komponente

E), vorzugsweise einem Calciumcarbonat, und/oder einer Komponente

F), vorzugsweise einem gesättigten mineralischen Weichmacheröl, eingesetzt werden.

Von den genannten möglichen Zusammensetzungen für den Formmassenbestandteil C) haben sich als besonders wirksame Verträglichkeitsvermittler (Kompatibilisatoren) die nach einer separaten Technologie in einem trockenen pulverigen bis granularen Polymerfestbett durch Pfropfen von carboxylgruppenhaltigen Monomeren, vorzugsweise Acrylsäure (AS), Methacrylsäure (MAS), Fumarsäure (FS) und Maleinsäure (MS) bzw. ihren Anhydriden (FSA, MSA), sowie den aus diesen Carboxylmonomeren bestehenden Mischungen untereinander und/oder den Gemischen der Carboxylmonomeren mit bis zu maximal 60 Masse-% carboxylgruppen- und anhydridgruppenfreien Comonomeren, vorzugsweise Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol, mit insgesamt 0,1 bis 10 Masse-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Masse-%, aufgepfropftem Carboxylmonomer-Anteil erhaltenen funktionalisierten Olefinpolymeren mit einem auf die gesamte Elastomer-Formmasse bezogenen Anteil von 10 bis 25 Masse-% erwiesen.

Als Komponente D) können nicht-funktionalisierte Olefinhomo- und Olefin(block)-copolymere, insbesondere die zur Herstellung der funktionalisierten Olefinpolymeren (Komponente C) verwendbaren Rückgratpolymerisate, vorzugsweise Polyethylene (PE-LD, PE-LLD, PE-HD), die unterschiedlichen Polypropylene (HPP, RCP, HCP) sowie Ethylen- und/oder Propylenocopolymere (EPM, EPDM, EVA usw.), einschließlich ihrer Compounds (EP(D)M/PE und/oder iPP), mit einem auf die gesamte Formmasse bezogenen Anteil von vorzugsweise 3 bis 15 Masse-% eingesetzt werden.

Generell können als Komponente E) faserige und besonders (unbehandelte oder oberflächenmodifizierte) teilchenförmige Füllstoffe mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,05 und 100  $\mu$ m, vorzugsweise zwischen 0,1 und 20  $\mu$ m, in einer Menge bis maximal 40 Masse-%, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Masse-%, hinzugefügt werden, wobei außer den bevorzugten kugelförmigen Calciumcarbonaten, insbesondere Kreiden, gegebenenfalls auch plättchenförmige Kalium-Aluminium-Silikate, wie z. B. Glimmer, Feldspat und Kaolin, oder Magnesium-Silikate, wie z. B. Talkum, sowie nadelförmige Calcium-Silikate, wie z. B. Wollastonite, einsetzbar sind.

Als Komponente F) sind besonders die bekannten gesättigten Mineralöle, die vielfach in Gummiprodukten als Weichmacher eingesetzt werden, für die erfindungsgemäßen elastomeren Formmassen geeignet.

Auch andere ölige Kohlenwasserstoffprodukte, wie z. B. flüssige Polybutene, sind in den erfindungsgemäßen Produkten einsetzbar.

Besonders bevorzugt werden – in auf die erfindungsgemäße Formmasse bezogenen Anteilen von 5 bis 40 Masse-% – mineralische Öle vom paraffinischen oder relativ naphthenischen bzw. naphthenischen Prozeßöltyp, die eine Kohlenstoffverteilung  $C_{Aromat}$  zu  $C_{Naphthen}$  zu  $C_{Paraffin}$  von 0 bis 10 zu 20 bis 45 zu 45 bis 80 aufweisen und denen Viskositäts-Dichte-Konstanten (VDK) zwischen 0,80 und 0,90 zuzuordnen sind (E. Balint, Gummi, Fasern, Kunststoffe (GAK) (1993) 6, S. 286–290).

Außer den genannten Komponenten A) bis F) kann die erfindungsgemäße TPE-Formmasse weitere Funktionsadditive und Verarbeitungshilfsstoffe, insbesondere solche aus der Reihe der bekannten Antioxidantien, Wärme-, Licht- und UV-Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel in den üblichen Konzentrationen jeweils zwischen 0,05 und 10 Masse-%, bezogen auf die gesamte Formmasse, enthalten.

Entsprechend der für die erfindungsgemäße elastomere Formmasse einzustellenden Flexibilität bzw. Shore-Härte werden die Anteile der Komponenten A) bis F) ausgewählt.

Mittels genannter Vormischung (B\*) der Komponente B) mit D) und F), gegebenenfalls unter Hinzufügen eines Anteils E), werden TPE-S-Compounds (im allgemeinen separat in einem üblichen Doppelschneckenknetter) mit den gewünschten Härten, insbesondere Shore A 30 bis A 60, erhalten. Die anschließende Compoundierung der drei Formmassenbestandteile A), B\*) und C) führt zu den erfindungsgemäßen TPEs, wobei sich nachfolgende Zusammensetzungen als besonders vorteilhaft herausgestellt haben:

A) 30–40 Masse-% PA6;

B\*) 45–55 Masse-% Vorcompound der Zusammensetzung

B) 30–41 Ma.-% SEPS (oder SEBS),

D) 4–20 Ma.-% iPP,

F) 50–55 Ma.-% mineralisches, überwiegend paraffinisches Öl,

E) 0–20 Ma.-% Kreide und

C) 10–20 Masse-% carboxyliertes EVA oder carboxyliertes SEPS (oder SEBS) bzw. carboxyliertes Vorcompound mit oben genannter Zusammensetzung B\*).



Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf einzuschränken.

#### Ausführungsbeispiel

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Formmassen wurden verwendet:

#### Komponente A)

Poly-ε-caprolactam (PA6) mit einer relativen Viskosität von 2,6 bzw. einer Viskositätszahl von 152 cm<sup>3</sup>/g (an einprozentiger Lösung in 96%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 23°C, nach DIN 53727/ISO 307, ermittelt).

#### Komponente B\*)

Durch Compoundierung auf einem Doppelschneckenknetzer DSK (Durchmesser D = 43 mm, Länge = 38 D) unter Aufrechterhaltung eines Temperaturprofils bei einem Durchsatz von 80 kg/h sowie einer Schneckengeschwindigkeit von 200 min<sup>-1</sup>, die eine Materialtemperatur von (230 ± 5)°C gewährleistete, wurden drei TPE-S-Vorcompounds mit nachfolgender Zusammensetzung hergestellt:

Bezeichnung	Komp. B)	Komp. D)	Komp. E)	Komp. F)
Härte Shore A	SEPS (Ma-%)	PP (Ma-%)	Kreide (Ma-%)	Öl (Ma-%)
B* 1)	40,5	7,1	-	52,4
A 30				
B* 2)	32	8	20	40
A 40				
B* 3)	33,5	16,5	-	50
A 60				
	SEPS der Zusammensetzung:	iPP	Kreide,gecoated	Dichte des Öls:
	30. Ma-% S,	Dichte:	mit einem mitt-	0,865 g/cm <sup>3</sup>
	38 Ma-% E,	0,912 g/cm <sup>3</sup>	leren Teilchen-	Viskosität:
	32 Ma-% P	Mw=159000	durchmesser	0,28 Pa.s
	Dichte:		von 0,2 µm	Paraffin/Naph-
	0,92 g/cm <sup>3</sup>			then-Masse-
				verhältnis:
				68/32
				(kein aromat.
				Anteil)

#### Komponente C

C1: funktionalisiertes EVA (einpolymerisierter Vinylacetatanteil: 14,2 Masse-%, Dichte: 0,932 g/cm<sup>3</sup>), hergestellt durch radikalische Festphasenpfropfung einer Mischung aus 2,5 Masseteilen Acrylsäure (AS) und 0,5 Masseteilen Styrol auf 100 Masseteile EVA bei 80°C, wobei ein carboxyliertes EVA mit 2,3 Masse-% aufgepfropfter AS (PAS) und einem Gelgehalt von 61% erhalten worden ist (carb. EVA).

C2: funktionalisierter TPE-S-Vorcompound B\* 1), hergestellt durch radikalische Festphasenpfropfung von 5 Masseteilen AS und 5 Masseteilen Styrol auf 100 Masseteile B\* 1) bei 80°C, wobei ein carboxyliertes Copfropfprodukt mit 4,5 Masse-% PAS und einem Gelgehalt von 36 Masse-% erhalten worden ist (carb. B\* 1)).

Vergleichs-C 1: funktionalisiertes Schmelzpfropfprodukt unter Vorlage von 100 Masseteilen EPM (67 Masse-% Ethylen-/33 Masse-% Propyleneinheiten, Mw = 138000), 2,0 Masseteilen MSA und 0,3 Masseteilen Di-tert.-butylperoxid in einem Doppelschneckenextruder (T Masse = 200°C), wobei ein maleinisiertes EPM mit 0,8 Ma-% aufgepfropftem MSA erhalten worden ist.



Vergleichs-C 2: ein kommerzielles, durch Schmelzepfropfung erhaltenes maleinisiertes SEBS (Anteil an Styroleinheiten = 29 Ma-%) mit 1,8 Ma-% aufgepropftem MSA-Anteil.

Die für die erfindungsgemäße Formmasse bestimmten 3 Bestandteile A), B\*) und C) wurden auf einem Doppelschneckenknetzer (D = 43 mm, L = 7 D) unter Vorgabe eines Temperaturprofils  $T_1/T_2/T_3 = 220/230/250^\circ\text{C}$  sowie Schnecken-  
 5 kengeschwindigkeiten und Durchsätzen, die eine mittlere Massetemperatur von  $(230 \pm 5)^\circ\text{C}$  sicherten, compoundiert, in ein Wasserbad extrudiert und granuliert. Nach Trocknung des Granulates wurden auf einer Spritzgießmaschine (Temperatur- und Druckprogramm entsprechend einer mittleren Masse-Temperatur von  $225^\circ\text{C}$  gewählt) ISO-Prüfkörper und –  
 10 speziell für die Bestimmung des Druckverformungsrestes (DIN 53517) und der Rückprallelastizität (Schob'scher Pendelhammer, s. DIN 53512) – zylindrische Scheiben mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 6 mm hergestellt. An den zylindrischen Scheiben und den ISO-Prüfkörpern wurden außerdem die Shore-Härten A und D (DIN 53505) und die Medienbeständigkeit (in Anlehnung an DIN 53521; prozentuale Massezunahme an Lösungsmittel, bestehend aus 50 Vol.-% Toluol/50 Vol.-% Isooctan, bei einem Prüfkörper/Lösungsmittel-Volumenverhältnis von 1 zu 80  
 15 nach 72 h Einwirkung, sowie verbale Einschätzung der Formbeständigkeit der Prüfkörper nach dem Entzug des Lösungsmittels) bestimmt (Tabelle 1). Außerdem wurden am Compound die Schmelzflußrate MFR (230/2,16) nach DIN 53735 sowie an den trockenen ISO-Prüfkörpern die maximale Biegefestigkeit  $\sigma_b$  (DIN 53452/ISO 178) sowie der Biege-Elastizitätsmodul Eb (DIN 53457/ISO 178) ermittelt.

Die Kennwerte in Tabelle 1 weisen aus, daß die erfindungsgemäßen TPE-Compounds ein überraschend hohes elastomeres Eigenschaftsniveau besitzen (im Unterschied zu den Vergleichs-Compounds Vgl. 1 bis Vgl. 4), und zwar in einem anwendungstechnisch interessanten Härtebereich von Shore A 71 bis A 86 (gegenüber dem sehr engen Bereich von  
 20 Shore A 85 bis A 89 für die Vergleichs-Formmassen). Der erfindungsgemäße Vorteil drückt sich besonders an den typischen Kautschuk-Kennwerten Druckverformungsrest (nach Belastung  $70^\circ\text{C} / 22 \text{ h}$ ) und Rückprallelastizität sowie besonders der deutlich höheren Lösungsmittelbeständigkeit aus.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle 1

Zusammensetzung (Ma-%)	Vergleichs-Compounds				Erfindungsgemäße Compounds					
	Vgl.1	Vgl.2	Vgl.3	Vgl.4	5	6	7	8	9	10
A) PA6	50	30	30	40	40	35	30	35	30	30
B*1) TPE-S SH.A 30	50	-	-	50	50	-	-	55	-	-
B*2) TPE-S SH.A 40	-	-	55	-	-	45	50	-	55	-
B*3) TPE-S SH.A 60	-	50	-	-	-	-	-	-	-	50
Vgl. C1 EPM-g-MSA	-	20	-	10	-	-	-	-	-	-
Vgl. C2 SEBS-g-MSA	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-
C1 carb.EVA	-	-	-	-	10	20	20	-	15	20
C2 carb.SEPS-Comp. B*1	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
Kennwerte Dimension	nicht	2,9	2,1	1,8	0,6	0,8	1,2	0,4	0,5	1,0
MFR (230/2,16) g/10 min.	kompa-	51	42	48,5	44,1	45,7	39	203	12,9	37,5
E <sub>b</sub> N/mm <sup>2</sup>	tibel	2,6	1,8	1,8	1,4	1,7	1,6	5,4	0,9	1,6
σ <sub>b</sub> N/mm <sup>2</sup>										
Shore-Härte A/D	-	87/32	89/35	85/29	76/20	80/25	83/28	86/30	71/20	81/25,5
Druckverformungsrest %	-	68	59,5	66,7	58,5	53,2	57,8	-	55,3	55,5
Rückprallelastizität %	-	27	36,3	29,6	34,5	37,2	36,2	-	40,2	36,4
Medienbeständigk.ISO-PK (Ma-%)	102	68	81	69	47,3	35,7	41,5	52,6	70,9	53,3
(Lösem.-Aufnahme)Scheibe (Ma-%)						51,3	36,8	-	69,0	57,7
Formbeständigkeit <sup>1)</sup>	-	0	0	0	+	++	++	+	+	+

1) verbale Einschätzung der Prüfkörper (ISO-PK, Scheiben) hinsichtlich Oberflächenegüte (Blasenbildung/Zerstörung)

- unbefriedigend  
o noch ausreichend

+ gut (geringe Lösungsmittelschäden)  
++ sehr gut (keine bzw. nur geringfügiger Lösungsmiteleinfluss)

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65



1. Thermoplastische Elastomer-Formmassen, bestehend aus
  - A) 10 bis 50 Masse-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids,
  - B) 20 bis 70 Masse-% eines Styrol/Olefin/Styrol-Blockcopolymerisates mit einer Shore-Härte A 25 bis A 80,
  - C) 5 bis 30 Masse-% eines durch radikalische Aufpfropfung von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden (Carboxylmonomere) erhaltenen funktionalisierten Olefinpolymers oder Olefinpolymercompounds,
  - D) 0 bis 40 Masse-% eines nicht-funktionalisierten Olefinhomo- und/oder Olefincopolymers,
  - E) 0 bis 40 Masse-% eines teilchenförmigen Füllstoffs mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,05 und 100  $\mu\text{m}$  und
  - F) 0 bis 50 Masse-% eines gesättigten mineralischen Öls.
2. Thermoplastische Elastomer-Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) 20 bis 45 Masse-% Poly- $\epsilon$ -caprolactam (PA6) mit einer relativen Viskosität von 2 bis 5 (gemessen an einer einprozentigen Lösung in 96%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 23°C) verwendet wird.
3. Thermoplastische Elastomer-Formmassen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) 30 bis 60 Masse-% eines linearen Dreiblockcopolymers aus der Gruppe der Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol-(SEBS) und Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol-Blockcopolymeren (SEPS) mit einem mindestens zu 80% als Blöcke vorliegenden Anteils an Styroleinheiten von 7 bis 40 Masse-% sowie einem Hydriergrad der ursprünglichen Butadien- bzw. Isopren-Mittelblöcke von mindestens 80%, vorzugsweise  $\geq 95\%$ , sowie einem gewichtsmittleren Molekulargewicht für das Blockcopolymer  $M_w$  zwischen 20.000 und 800.000 verwendet werden.
4. Thermoplastische Elastomer-Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C) 10 bis 25 Masse-% eines durch radikalische Festphasenpfropfpolymerisation im Temperaturbereich zwischen 40 und 100°C von einem aus 40 bis 100 Masse-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Fumarsäure(anhydrid) und/oder Maleinsäureanhydrid und 0 bis 60 Masse-% Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder anderer carboxylgruppen- und anhydridgruppenfreier Comonomerer bestehenden Monomergemisch auf ein Polymerückgrat aus der Gruppe der Polyolefine und/oder der aus überwiegend Olefineinheiten bzw. -segmenten bestehenden Co- und Blockcopolymeren oder Blockcopolymercompounds mit einem aufgepfropften Carboxylmonomer-Anteil von 0,1 bis 10 Masse-% erhaltenes funktionalisiertes Olefinpolymer verwendet wird.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente D) 3 bis 15 Masse-% eines nicht-funktionalisierten Olefinpolymers aus der Gruppe der Polyethylene, Polypropylene und Ethylen- und/oder Propylencopolymeren sowie deren Mischungen untereinander verwendet werden.
6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente E) 5 bis 30 Masse-% Calciumcarbonat mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,1 und 20  $\mu\text{m}$  verwendet werden.
7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente F) 5 bis 40 Masse-% eines mineralischen Öls mit einer Kohlenstoffverteilung  $C_{\text{Aromat}}$  zu  $C_{\text{Naphthen}}$  zu  $C_{\text{Paraffin}}$  von 0 bis 10 zu 20 bis 45 zu 45 bis 80 und einer Viskositäts-Dichte-Konstanten (VDK) zwischen 0,80 und 0,90 verwendet werden.
8. Thermoplastische Elastomer-Formmasse nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten D), E) und F) als Mischung mit der Komponente B) (Vorcompound B\*)) bei der in der Schmelze erfolgenden Herstellung der Formmasse eingesetzt werden.
9. Thermoplastische Elastomer-Formmasse nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorcompound B\*) -Zusammensetzung aus
  - B) 30–41 Masse-% SEPS oder SEBS
  - D) 4–20 Masse-% Polypropylen
  - E) 0–20 Masse-% Kreide und
  - F) 50–55 Masse-% mineralisches, überwiegend paraffinisches Öl verwendet wird.
10. Thermoplastische Elastomer-Formmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als olefinisches Rückgratpolymerisat ein aus 55 bis 97 Masse-% Ethyleneinheiten und 3 bis 45 Masse-% Vinylacetateinheiten bestehendes statistisches Copolymerisat (EVA) verwendet wird.
11. Thermoplastische Elastomer-Formmasse nach den Ansprüchen 4 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als olefinisches Rückgratpolymerisat SEPS oder SEBS mit einem Gesamt-Polystyrolanteil von 5 bis 40 Masse-% oder ein als Vormischung B\*) verwendbarer TPE-S-Compound eingesetzt wird.
12. Thermoplastische Elastomer-Formmasse nach den Ansprüchen 1 bis 11 mit folgender Zusammensetzung:
  - A) 30–40 Masse-% PA6
  - B\*) 45–55 Masse-% Vorcompound entsprechend
    - B) 13,5–22,55 Masse-% SEPS
    - D) 1,8–11,0 Masse-% iPP
    - E) 0–11,0 Masse-% Kreide
    - F) 22,5–30,25 Masse-% mineralisches Öl und
  - C) 10–20 Masse-% carboxyliertes EVA oder carboxyliertes B\*).

